

29.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年12月10日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-411718
[ST. 10/C]: [JP 2003-411718]

出 願 人
Applicant(s): 田中貴金属工業株式会社

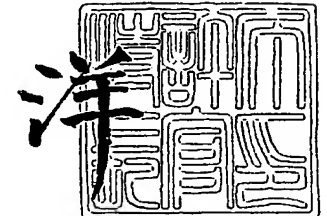
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2004年12月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 TK0365-P
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 5/06
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市鈴川 2 6 番地 田中貴金属工業株式会社 伊勢
 原工場内
 小幡 智和
 【氏名】
【特許出願人】
 【識別番号】 000217228
 【氏名又は名称】 田中貴金属工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100111774
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 大輔
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 079718
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

銀を主成分とし、第 1 の添加元素として銀より低融点の金属元素を少なくとも 1 種含んでなる光記録媒体の反射膜用の銀合金。

【請求項 2】

第 1 の添加元素は、アルミニウム、インジウム、錫の少なくともいずれかよりなる請求項 1 記載の反射膜用の銀合金。

【請求項 3】

第 1 の添加元素は、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムの少なくともいずれかよりなる請求項 1 記載の反射膜用の銀合金。

【請求項 4】

更に、第 2 の添加元素として、白金、金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、鉛、銅、マンガン、シリコン、ニッケル、クロム、コバルト、イットリウム、鉄、スカンジウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、ハフニウム、ガドリニウム、サマリウム、ネオジウム、ランタン、セリウム、イッテルビウム、ユーロピウムの少なくとも 1 種を添加する請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項の反射膜用の銀合金。

【請求項 5】

第 1 の添加元素と第 2 の添加元素との濃度の合計は、0.01～5.0 原子%である請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の光記録媒体の反射膜用の銀合金。

【請求項 6】

第 1 の添加元素と第 2 の添加元素との濃度の合計は、0.01～1.5 原子%である請求項 5 記載の光記録媒体の反射膜用の銀合金。

【請求項 7】

請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の銀合金からなるスパッタリングターゲット。

【書類名】明細書

【発明の名称】反射膜用の銀合金

【技術分野】

【0001】

本発明は、光記録媒体、ディスプレイ等で使用される反射膜の構成材料として好適な銀合金に関する。特に、長期の使用においても反射率の低下を抑制することができる反射膜用の銀合金に関する。

【背景技術】

【0002】

銀は、光記録媒体、ディスプレイ等で使用される反射膜の材料として最も好ましい材料とされている。これは、銀は反射率が高い上に、同じく高反射率を有する金よりも安価であることによる。特に、光記録媒体の分野では、追記・書換型の媒体（CD-R/RW、DVD-R/RW/RAM）へ推移するに伴いより高反射率の材料の適用が求められている。これは、追記・書換型媒体の記録層の構成材料として有機色素材料が広く用いられるようになっており、有機色素材料ではレーザーの減衰が大きくなるため、反射膜の反射率を向上させることによりこの減衰を補足しようとすることによる。

【0003】

ただ、銀は耐食性に乏しく、腐食により黒色に変色して反射率を低下させるという問題がある。この反射膜の腐食の要因としては、その適用される装置により異なるが、例えば、光記録媒体の記録層で適用される有機色素材料に対しては耐食性が悪く、長期間の使用により反射率の低下がみられる。また、ディスプレイの反射膜では、大気中の湿度等により反射膜の腐食が発生するおそれがある。

【0004】

また、銀からなる反射膜には熱による反射率の劣化の問題がある。これは、その機構は定かではないが、銀薄膜を加熱した場合、薄膜の局所的な凝集が生じ、下地層が露出するという現象が生じることが確認されている。従って、光記録媒体、プラズマディスプレイ等の反射膜には加熱を受ける可能性があるために、耐熱性も要求される。

【0005】

以上のような反射膜の反射率低下の問題に対応すべく、従来から、反射率を確保しつつ耐食性、耐熱性を向上させた反射膜用銀合金の開発が行われている。これらの多くは銀を主成分として、これに種々の添加元素を1種又は2種以上添加するものであり、例えば、銀に0.5～4.9原子%のパラジウムを添加したもの等が開示されている。そして、これらの銀合金は、耐食性が良好で使用環境下でも反射率を維持することができ、反射膜に好適であるとしている（この先行技術の詳細については、特許文献1を参照）。

【0006】

【特許文献1】特開2000-109943号公報

【0007】

以上の銀合金については、耐食性、耐熱性について一応の改善はみられる。しかしながら、これらの銀合金であっても使用環境下で全く劣化しないという訳ではない。そして、反射率の低下についてもこれを完全に保証するものではなく、より高い次元で反射率を維持できる材料が求められる。

【0008】

また、光記録装置の分野では、現在のところ記録用光源としては赤色の半導体レーザー（波長650nm）が適用されているが、最近になって青色レーザー（波長405nm）の実用化の見通しが立ってきている。この青色レーザーを適用すると、現在の光記録装置の5～6倍の記憶容量が確保できることから、次世代の光記録装置は青色レーザーを適用したものが主流になると考えられている。ここで、本発明者等によれば、反射膜の反射率の変化は照射するレーザーの波長により異なることが確認されており、特に短波長のレーザー照射に対しては腐食の有無に関わらず反射率が低下し、腐食による反射率低下も長波長レーザー照射の場合よりも顕著になることが多いことが確認されている。従って、今後

の記録用光源の推移に対応可能な記録媒体を製造する為には、短波長域のレーザー照射に対しても高反射率を有し、更に実用的範囲内で反射率を維持できる材料の開発が望まれる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は以上のような背景の下になされたものであり、光記録媒体等の反射膜を構成する銀合金であって、長期の使用によっても反射率を低下させることなく機能することのできる材料を提供することを目的とする。また、短波長のレーザー光に対しても高い反射率を有する材料を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

かかる課題を解決すべく、本発明者等は従来技術と同様、銀を主体としつつ、好適な添加元素の選定を行った。その結果、添加元素として銀よりも低融点の金属元素の添加により、反射率維持の効果が有り、耐熱性、耐湿性又は耐硫化性の向上に有用であることを見出し、本発明に想到するに至った。

【0011】

本発明は、銀を主成分とし、第1の添加元素として銀よりも低融点の金属元素を少なくとも1種含んでなる光記録媒体の反射膜用の銀合金である。

【0012】

ここで、第1添加元素である銀よりも低融点の金属元素としては、薄膜の特性のいずれを重視するかによる。本発明者等によれば、銀からなる薄膜の性能向上に有用な低融点金属元素としては、アルミニウム、インジウム、錫、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムであるが、これらの内、アルミニウム、インジウム、錫は薄膜の耐硫化性の向上に特に有用である。一方、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムは、耐熱性、耐湿性の向上に有用である。そこで、これらの金属元素を少なくとも1つ含有させることで高反射率の銀薄膜とすることができる。

【0013】

更に、本発明においては、第2の添加元素として、白金、金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、鉛、銅、マンガン、シリコン、ニッケル、クロム、コバルト、イットリウム、鉄、スカンジウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タンゲステン、ハフニウム、ガドリニウム、サマリウム、ネオジウム、ランタン、セリウム、イッテルビウム、ユーロピウムの少なくとも1種を添加したものが好ましい。これらの元素は、第1の添加元素とともに、耐硫化性、耐湿性、耐熱性を改良する作用を有し、第1の添加元素と複合的に作用する。

【0014】

そして、第1の添加元素と第2の添加元素との濃度の合計は、0.01～5.0原子%とするのが好ましい。0.01原子%未満の添加量では、反射率維持の効果がなく、また、添加元素濃度が5.0原子%を超えると、使用環境、入射レーザー光の波長によっては反射率の低下が大きくなり反射率の保証ができなくなるからである。そして、特に好ましい濃度は0.01～1.5原子%である。この範囲では、使用環境、レーザー光波長によらず反射率をより高い次元で維持することができるからである。

【0015】

以上説明した本発明に係る反射膜材料としての銀合金は、溶解鑄造法、焼結法により製造可能である。この溶解鑄造法による製造においては特段に困難な点はなく、各原料を秤量し、熔融混合して鑄造する一般的な方法により製造可能である。焼結法による製造においても、特に困難な点はなく、各原料を秤量し、焼結する一般的な方法により製造可能である。

【0016】

本発明に係る銀合金は、反射膜として好ましい特性を有し、使用過程において反射率の低下が抑制されている。また、後述のように、短波長のレーザー光照射下においても、従来の反射膜用材料よりも良好な反射率及びその維持を示す。そして、上記のように光記録媒体の反射膜の製造においてはスパッタリング法が一般に適用されている。従って、本発明に係る銀合金からなるスパッタリングターゲットは好ましい特性を有する反射膜を備える光記録媒体、ディスプレイ等を製造することができる。

【発明の効果】

【0017】

以上説明したように、本発明によれば、長期使用によっても反射率の低下の少ない反射膜を製造することができ、これにより光記録媒体、ディスプレイ等反射膜を適用する各種装置の寿命を長期化できる。また、本発明に係る銀合金は、短波長のレーザー光照射下においても、従来の反射膜用材料よりも良好な反射率及びその維持を示す。従って、今後の主流となるであろう短波長レーザーを光源とする光記録装置用の記録媒体にも対応可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。ここでは、Agを主要成分とする2元系、3元系の各種の組成の銀合金を製造し、これからターゲットを製造してスパッタリング法にて薄膜を形成した。そして、この薄膜について種々の環境下での腐食試験（加速試験）を行い、腐食試験後の反射率の変化について検討した。

【0019】

銀合金の製造は、各金属を所定濃度になるように秤量し、高周波溶解炉中で熔融させて混合して合金とする。そして、これを鋳型に鋳込んで凝固させインゴットとし、これを鍛造、圧延、熱処理した後、成形してスパッタリングターゲットとした。

【0020】

薄膜の製造は、基板（ホウ珪酸ガラス）及びターゲットをスパッタリング装置に設置し、装置内を 5.0×10^{-3} Paまで真空に引いた後、アルゴンガスを 5.0×10^{-1} Paまで導入した。スパッタリング条件は、直流4 kWで8秒間の成膜を行ない、膜厚を1200 Åとした。尚、膜厚分布は±10%以内であった。

【0021】

製造した薄膜は、まず、耐熱性、耐湿性について評価した。これらの特性評価は、薄膜を環境中に暴露し、分光光度計にて波長を変化させつつ試験後の薄膜の反射率を測定することにより行い、成膜直後の銀の反射率を基準としてその変化を検討することにより行った。

【0022】

薄膜の耐熱性を検討するための加熱試験は、薄膜をホットプレート上に載置し、大気中で250℃で1時間加熱し、加熱後の反射率を評価した。薄膜の耐湿性を検討するための加湿試験は、薄膜を温度100℃、湿度100%の雰囲気中に暴露し、加湿後の反射率を評価した。暴露時間は24時間（加湿試験I）、100時間（加湿試験II）の2種類で行った。

【0023】

この実施例の腐食試験の結果を表1～表3に示す。これらの表で示す反射率は、成膜直後の銀の反射率を100とした相対値である。また、各測定値は、波長400 nm、550 nm、650 nm（各々、青色、黄色、赤色レーザーの波長に相当する。）における反射率である。尚、表中には比較のため純銀からなるターゲットから製造した薄膜についての試験結果も示している。

【0024】

【表 1】

入射光波長: 400nm

試料組成 (at%)	反射率			
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験Ⅰ	加湿試験Ⅱ
Ag-3.9Al	80.6	52.1	68.0	68.1
Ag-0.9In	92.4	62.3	63.2	52.8
Ag-0.9Sn	88.5	80.6	58.5	31.4
Ag-1.5Ga	90.1	83.7	67.9	65.8
Ag-1.4Sr	90.8	84.1	86.4	81.6
Ag-2.6Ca	87.1	61.6	80.8	77.2
Ag-1.2Al-0.8Ga	90.3	74.3	71.3	63.1
Ag-0.5Al-0.5In	97.9	56.1	90.6	89.9
Ag-0.3Bi-0.8Ga	87.1	74.5	74.1	63.4
Ag-0.7Ge-0.8Ga	99.5	97.6	44.1	22.6
Ag-0.8Ga-0.4Sm	102.4	94.1	71.6	15.0
Ag-0.8Ga-0.8Cu	103.6	101.9	48.9	39.4
Ag-0.5In-0.4Sm	104.3	91.1	80.7	35.7
Ag-0.5In-0.8Cu	101.1	89.9	87.4	70.7
Ag-0.5In-0.5Bi	94.4	71.4	80.4	51.6
Ag-0.5In-0.5Ge	94.7	90.1	88.1	84.0
Ag-0.5Sn-0.4Cu	92.1	89.1	79.5	63.2
Ag(比較)	102.3	1.6	45.9	37.5

【0025】

【表 2】

入射光波長: 550nm

試料組成 (at%)	反射率			
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験 I	加湿試験 II
Ag-3.9Al	90.4	68.7	90.1	93.2
Ag-0.9In	96.5	76.0	85.3	76.2
Ag-0.9Sn	97.7	93.8	88.3	69.3
Ag-1.5Ga	97.8	95.6	90.0	87.0
Ag-1.4Sr	99.4	94.7	97.6	96.2
Ag-2.6Ca	98.2	82.5	97.4	92.7
Ag-1.2Al-0.8Ga	94.6	83.2	96.6	92.5
Ag-0.5Al-0.5In	98.8	73.8	95.0	95.6
Ag-0.3Bi-0.8Ga	92.8	82.4	79.7	72.5
Ag-0.7Ge-0.8Ga	99.0	97.6	62.2	42.1
Ag-0.8Ga-0.4Sm	100.3	96.1	88.7	21.0
Ag-0.8Ga-0.8Cu	101.1	101.8	58.4	47.8
Ag-0.5In-0.4Sm	99.7	92.8	85.5	40.5
Ag-0.5In-0.8Cu	100.0	92.8	85.8	69.7
Ag-0.5In-0.5Bi	98.9	80.6	89.3	62.0
Ag-0.5In-0.5Ge	97.3	95.1	92.5	89.4
Ag-0.5Sn-0.4Cu	98.7	97.7	89.1	75.1
Ag(比較)	102.3	1.6	45.9	37.5

【0026】

【表 3】

入射光波長: 650nm

試料組成 (at%)	反射率			
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験 I	加湿試験 II
Ag-3.9Al	95.2	84.3	95.4	95.1
Ag-0.9In	97.4	79.6	85.8	81.0
Ag-0.9Sn	98.7	96.2	93.1	80.5
Ag-1.5Ga	98.6	97.5	93.5	90.6
Ag-1.4Sr	100.0	95.9	98.1	96.6
Ag-2.6Ca	98.5	88.2	98.1	93.3
Ag-1.2Al-0.8Ga	97.7	88.1	98.2	94.6
Ag-0.5Al-0.5In	98.8	76.0	95.6	96.1
Ag-0.3Bi-0.8Ga	94.4	82.4	78.0	71.7
Ag-0.7Ge-0.8Ga	99.0	99.7	69.9	52.3
Ag-0.8Ga-0.4Sm	100.9	98.8	89.5	22.9
Ag-0.8Ga-0.8Cu	100.9	101.6	62.1	51.8
Ag-0.5In-0.4Sm	99.1	92.9	86.8	42.0
Ag-0.5In-0.8Cu	99.9	92.3	86.0	71.3
Ag-0.5In-0.5Bi	99.3	81.5	89.9	63.7
Ag-0.5In-0.5Ge	98.3	97.0	95.0	92.4
Ag-0.5Sn-0.4Cu	99.3	98.6	89.3	75.4
Ag(比較)	102.3	1.6	45.9	37.5

【0027】

この結果から、本実施例に係る銀合金により製造される薄膜は、反射率の値をみると銀よりも高い値を示し、耐熱性、耐湿性の改良効果が確認された。また、全体的な傾向として、入射光波長が短くなると反射率の低下がみられる。

【0028】

次に、製造した薄膜の一部について、耐硫化性を評価すべく硫化試験を行って試験後の反射率を評価した。硫化試験は、薄膜を 0.01% 硫化ナトリウム水溶液 (温度 25℃) に 1 時間浸漬した。その結果を表 4 に示す。この結果、全ての波長域において、本実施形態に係る合金薄膜は耐硫化性が向上する傾向があることが確認できた。

【0029】

【表 4】

試料組成 (at%)	反射率					
	400nm		550nm		650nm	
	蒸着直後	試験後	蒸着直後	試験後	蒸着直後	試験後
Ag-0.9In	92.4	65.0	96.5	81.6	97.4	86.8
Ag-0.9Sn	88.5	36.3	97.7	55.9	98.7	67.4
Ag-3.9Al	80.6	33.3	90.4	51.1	95.2	60.6
Ag-0.5In-0.8Ga	101.1	47.0	100.0	61.2	99.9	72.7
Ag-0.3Bi-0.8Ga	87.1	57.4	92.8	79.5	94.4	85.5
Ag-0.5In-0.4Sm	104.3	52.4	99.7	68.0	99.1	76.7
Ag-0.5In-0.5Cu	101.1	55.6	100.0	74.5	99.9	81.2
Ag-0.5Al-0.5In	97.9	37.3	98.8	50.5	98.8	63.5
Ag-0.5In-0.5Bi	94.4	37.6	98.9	56.8	99.3	69.0
Ag-0.5In-0.5Ge	94.7	47.2	97.3	65.3	98.3	74.9
Ag-0.5Ga-0.5Cu	89.6	31.5	94.4	59.0	96.7	74.1
Ag-0.5Zn-1.7Cu	95.6	38.7	98.1	54.7	98.4	68.1
Ag(比較)	102.3	31.3	100.8	39.6	100.6	53.5

【0030】

次に、本実施形態で製造した反射膜用銀合金からなるスパッタリングターゲットを用いて、DVD-R媒体を製造し、光記録媒体の反射膜として適用可能であることを確認した。この試験では、プリフォーマット・パターンが形成されているスタンプを備える射出成形機により製造したポリカーボネート基板（直径120mm、板厚0.6mm、グループ深さ0.17 μ m、グループ幅0.3 μ m、グループピッチ0.8 μ m）を基板として用いた。そして、この基板の上面に含金属アゾ系記録用インクをスピコートで塗布して乾燥後、本実施形態で製造したスパッタリングターゲットにより反射膜を膜厚1200Åで形成した。そして、この基板に、基板と同一寸法のポリカーボネート基板を紫外線硬化樹脂を用いて接合し、DVD-R媒体を製造した。

【0031】

製造したDVD-R媒体について光ディスク評価装置にかけて、製造後の初期状態においてジッター、PIエラー、POエラー等の電気信号を測定しDVD規格の範囲内にあることを確認した。そして、確認後のDVD-R媒体を温度80℃、相対湿度85%の環境中に500時間暴露する加速環境試験を行った。加速環境試験後のDVD-R媒体についても評価装置による電気信号の測定を行ったところ、試験前の初期状態と比較して顕著な変化はなかった。尚、この試験後においても反射膜の反射率の大幅な低下はみられなかった。

【書類名】要約書

【要約】

【解決課題】 長期の使用によっても反射率を低下させること無く機能することのできる反射膜用の材料を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、銀を主成分とし、第1の添加元素として銀より低融点の金属元素を少なくとも1種含んでなる光記録媒体の反射膜用の銀合金である。本発明において、第1の添加元素は、アルミニウム、インジウム、錫、ビスマス、ガリウム、亜鉛、ストロンチウム、カルシウム、ゲルマニウムが好ましい。また、本発明では、更に、第2の添加元素として、白金、金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、鉛、銅、マンガン、シリコン、ニッケル、クロム、コバルト、イットリウム、鉄、スカンジウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、タングステン、ハフニウム、ガドリニウム、サマリウム、ネオジウム、ランタン、セリウム、イッテルビウム、ユーロピウムの少なくとも1種を含むものが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 1 7 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 1 7 2 2 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 6 番 6 号

氏 名

田中貴金属工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.